

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **06-136190**

(43)Date of publication of application : **17.05.1994**

(51)Int.CI. C08L 23/02
C08L 23/02
C08K 5/10
C08K 5/14
C08L 33/06
// C08F291/00

(21)Application number : **04-311133** (71)Applicant : **TOSOH CORP**

(22)Date of filing : **28.10.1992** (72)Inventor : **YAMAGUCHI MASAYUKI**
SUZUKI KENICHI

(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve resistance to oils and compression-set-resistant characteristics.

CONSTITUTION: An acrylic ester copolymer rubber, composed of a thermoplastic polyolefin resin and a non-conjugated diene as copolymerizing components, is mixed with a polyester plasticizer under heating, melting and shearing and then cross-linked by a peroxide to obtain a resin composition, which is a completely cross-linked thermoplastic elastomer composition containing no un-cross-linked acrylic rubber.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3257089

[Date of registration] 07.12.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-136190

(43) 公開日 平成6年(1994)5月17日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/02	K E S	7107-4 J		
	L C K	7107-4 J		
C 0 8 K 5/10	L H V	7242-4 J		
5/14	L H W	7242-4 J		
C 0 8 L 33/06	L J D	7921-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平4-311133	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
(22) 出願日	平成4年(1992)10月28日	(72) 発明者	山口 政之 三重県四日市市羽津乙129番地
		(72) 発明者	鈴木 謙一 三重県四日市市別名3丁目4番1号

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物

(57) 【要約】

【構成】 熱可塑性ポリオレフィン系樹脂と、非共役ジエンを共重合成分とするアクリル酸エステル共重合体ゴムと、ポリエステル系可塑剤とを加熱溶融剪断下、混合した後、過酸化物によって架橋を行って得られる樹脂組成物であって、未架橋のアクリルゴムが含まれていない完全架橋型熱可塑性エラストマー組成物。

【効果】 耐油性、耐圧縮永久歪特性に優れる。

(2)

特開平6-136190

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】熱可塑性ポリオレフィン系樹脂と、非共役ジエンを共重合成分とするアクリル酸エステル共重合体ゴムと、ポリエステル系可塑剤とを加熱溶融剪断下、混合した後、過酸化物によって架橋を行って得られる樹脂組成物であって、未架橋のアクリルゴムが含まれていない完全架橋型熱可塑性エラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐熱性、塗装性、耐候性、耐油性、耐オゾン性、耐圧縮永久歪に優れた熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーとしては主にポリプロピレンとエチレン・プロピレン系ゴムからなるものが広く知られているが分子構造中に極性基を有していないため耐油性に乏しい事が欠点として挙げられていた。またこの欠点を改良するためポリプロピレンとアクリロニトリル・ブタジエン系ゴム（以下NBR）複合体などが知られているが本材料は耐油性には優れるものの分子構造中にジエンを有しているため耐オゾン性、即ち耐候性に弱い事が欠点として挙げられていた。一方で自動車用途を中心に耐熱性、耐候性、耐油性を兼ね備えた材料が近年望まれている。アクリルゴムはこれらの特性を全て具備しているが、架橋ゴムであるが為に、加硫工程が必要であること、リサイクル性などに大きな問題があった。

【0003】これらの点から近年ポリオレフィン系樹脂とアクリルゴムからなる熱可塑性エラストマーが検討され始めている。しかしながらこの両者は本質的に非相溶であり、単純にブレンドしたのでは良好な材料は得られない。これまでこの両者の相溶性を高めるために相溶化剤の添加（特開昭60-156738号公報）、EPDM等に代表されるオレフィン系ゴムとのブレンド（特開昭62-280244号公報）、部分架橋型アクリルゴムとポリオレフィンとのブレンド（特表昭62-502897号公報）などが報告されているが相溶化剤の添加によっても、これまで良好な物性値を示す材料は得られておらず、またEPDM等をブレンドするとアクリルゴムが有する良好な耐油性を低下させてしまう、さらに部分架橋型アクリルゴムとのブレンドにおいては架橋度の不足による圧縮永久歪の悪化など問題が多かった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐熱性、塗装性、耐候性、耐油性、耐オゾン性、耐圧縮永久歪に優れた熱可塑性エラストマー組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述のような現状に鑑み、鋭意検討した結果、本発明を完成する

に至った。

【0006】即ち、本発明は熱可塑性ポリオレフィン系樹脂と、非共役ジエンを共重合成分とするアクリル酸エステル共重合体ゴムと、ポリエステル系可塑剤とを加熱溶融剪断下、混合した後、過酸化物によって架橋を行って得られる樹脂組成物であって、未架橋のアクリルゴムが含まれていない完全架橋型熱可塑性エラストマー樹脂組成物である。以下に本発明の詳細を記述する。

【0007】本発明で用いる熱可塑性ポリオレフィン系樹脂とは、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレンと α -オレフィンの共重合体、ポリブテン、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリプロピレン系樹脂などが挙げられる。ポリプロピレン系樹脂としてはポリプロピレンホモポリマー、エチレン含量3~45重量%のプロピレン・エチレンブロック共重合体及びエチレン含量0、5~10重量%のプロピレン・エチレンランダム共重合体等が挙げられる。ここで用いる熱可塑性ポリオレフィン系樹脂は特に限定されないが耐熱性等の観点からはポリプロピレン系樹脂が好ましく用いられる。

【0008】このような熱可塑性ポリオレフィン系樹脂はアクリル酸エステル共重合体ゴム100重量部に対して3~50重量部、より好ましくは5~30重量部配合することが望まれる。3重量部以下であると成形加工性が著しく低下することがある。また、50重量部以上であると表面硬度が著しく高くなりゴムのな性質を損なうことがある。

【0009】また、本発明においてはポリエステル系可塑剤が添加されるが、この可塑剤が添加されていない場合、熱可塑性エラストマーの成形加工は不可能となる。

【0010】本発明のポリエステル系可塑剤の製造法は特に限定を受けないが、例えば、炭素数4~10のジカルボン酸と炭素数2~10のグリコール及び/またはエポキシ基を開環重合して得られる繰り返し単位が5以下のグリコールとの縮合重合により得ることができる。

【0011】また、ポリエステル系可塑剤の製造に用いられる炭素数2~10のグリコールとは、例えば、1,2-エタングリコール、1,4-ブタングリコール、1,2-プロパングリコール、ブタングリコール、3-メチル-1,5-ペンタングリコール、1,6-ヘキサングリコール、1,10-デカメチレングリコール、1,9-ノナングリコール、2-メチル-1,8-オクタングリコール、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサングリコール、ジエチレングリコール等が挙げられ、これらの1種または2種以上が用いられる。

【0012】一方、エポキシ基を有する化合物としては、例えば酸化エチレン、酸化プロピレン、テトラヒドロフラン等の環状エーテルが挙げられる。これらを開環重合して繰り返し単位が5以下のグリコールとしたもの

(3)

特開平6-136190

3

も、好適に用いられる。また、これらの化合物は2種以上混合して用いてもよい。

【0013】更にポリエステル系可塑剤の製造に用いられる炭素数4~10のジカルボン酸としては、例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、イソフタル酸、テレフタル酸等が挙げられこれらの1種または2種以上が使用される。

【0014】このようなポリエステル系可塑剤はアクリル酸エステル共重合体ゴム100重量部に対して7重量部以上50重量部以下、好ましくは10重量部以上40重量部以下、さらに好ましくは10重量部以上35重量部以下添加することが望ましい。50重量部を越えるとブリードをおこす可能性があり、7重量部未満であると著しく成形加工性が劣る。

【0015】また添加する可塑剤の分子量は500以上3000以下、好ましくは600以上5000以下が望ましい。500未満であるとブリードが発生する場合があり、3000以上であると成形加工性に優れた材料を得ることができなくなるおそれがある。

【0016】本発明において用いられる非共役ジエンを共重成分とするアクリル酸エステル共重合体ゴムとしてはアクリル酸アルキルエステルもしくはアクリル酸アルコキシアルキルエステルを主成分としこれに共重成分として非共役ジエンを含有するものが挙げられる。さらに必要に応じてこれにアクリロニトリル、スチレン、活性塩素を分子内に有する2-クロロエチルビニルエーテル、ビニルベンジルクロライド、ビニルクロルアセテート、ビニルクロルプロピオネート、アリルクロルアセテート、アリルクロルプロピオネート、エポキシ基を分子内に有するグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルなどを30重量%以下共重合したものを用いてもよい。なお、この共重合量が30重量%を越えると成形加工性が著しく低下することがある。

【0017】上記アクリル酸エステル共重合体ゴムを構成する主成分の単量体として挙げられるアクリル酸アルキルエステル、アルキル酸アルコキシエーテルは、具体的にはメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシプロピルアクリレートなどであり、これらの単重合体または2種以上の共重合体を用いられる。

【0018】また、ゴムの共重成分として含まれる非共役ジエン成分としてはジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、または不飽和カルボン酸のジヒドロシクロペンタジエニルオキシエチル基含有エステルとして、ジヒドロシクロペンタジエニルオキシエチレンとアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、もしくはフマル酸などの不飽和カルボン酸とのエステルなどが挙げられる。

【0019】上記に示した非共役ジエンがアクリル酸エステル共重合体ゴムに占める割合は特に限定を受けないがゴム物性発現の目的から1重量%以上20重量%以下が好ましい。

【0020】以上の熱可塑性ポリオレフィン系樹脂と非共役ジエンを共重成分とするアクリル酸エステル共重合体ゴムとポリエステル系可塑剤とを加熱溶融混練下、充分な量の過酸化化物による架橋を施すと、両者の相溶性が著しく向上する。なお、ここでいう充分な過酸化化物の量とはアクリルゴムが完全に架橋し、未架橋のアクリルゴムが存在しなくなるのに充分な量を示す。未架橋のアクリルゴムが存在すると圧縮永久歪特性が悪化するばかりでなく、ポリオレフィン樹脂とアクリルゴムとの相溶性が低下し、良好な物性を発現しない。未架橋アクリルゴムが残っているか否かについては以下の方法で簡単に試験できる。即ち、溶融反応によって得られた組成物を冷凍粉碎などによって微細に粉碎した後、アセトンを溶媒としてソックスレー抽出を8時間程度行う。この操作によって比較的分子量である可塑剤は抽出される。抽出残分をさらにキシレンを溶媒としてソックスレー抽出を行い、抽出分をDSC（示差操作型熱量分析計）、IR（赤外分析スペクトル）によって評価する。未架橋のアクリルゴムが存在すれば、これに起因するガラス転移温度がDSCでエステル結合がIRでそれぞれ確認される。

【0021】本来非相溶系であるポリオレフィン樹脂とアクリルゴムの相溶性が本発明において何故向上するかに関して明確なことは不明であるが、過剰な量の過酸化化物がポリオレフィンへも作用し、ラジカルを有したポリオレフィンが生成し、このラジカルとアクリルゴムの非共役ジエン部分が反応し、両者のグラフト物が生成するためであると考えられる。

【0022】また、過酸化化物架橋を施すことによって通常のアクリルゴムでしばしば問題にされる（1）加硫時間が遅い（2）金型汚染の問題がある、等の問題点も解決されるのである。ポリオレフィンとアクリルゴムを溶融剪断下、架橋し、ブレンドする場合にも上記と同じことが問題となり、過酸化化物架橋以外の架橋方法によってアクリルゴムを架橋する場合には製造工程上、大きな問題となり不適である。架橋反応に用いる過酸化化物は特に限定を受けない。例えば過酸化ベンゾイル、p-クロロベンゾイルパーオキシド、アゾビスイソプロチロニトリ

(4)

特開平6-136190

5

ル、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキシン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン、2, 2'-ビス (t-ブチルパーオキシ) -p-ジイソプロピルベンゼン、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、キュメンハイドロパーオキサイド等が挙げられる。

【0023】また、過酸化物の添加量はアクリルゴム100重量部に対して通常0.1重量部以上5重量部以下であるがこの添加量は過酸化物の種類、及びアクリルゴムの架橋点、即ち非共役ジエンの濃度に依存する。但し、過酸化物の量は反応後、未架橋のアクリルゴムが存在しないように調節する必要がある。架橋剤の量が少なく、未架橋のアクリルゴムが存在してしまうと上述のような問題が発生する。

【0024】また、本発明においては過酸化物架橋型のアクリルゴムに通常用いられる架橋促進剤、架橋遅延剤も任意に用いることができる。

【0025】アクリルゴムは通常、カーボンなどの充填材を添加するが本組成物に関してもカーボンブラック、ホワイトカーボン、クレー、マイカ、炭酸カルシウム、タルク等に代表される充填材を添加しても良い。添加量はアクリルゴム100重量部に対して10重量部以上200重量部以下、好ましくは20重量部以上150重量部以下、さらに好ましくは30重量部以上100重量部以下が望ましい。10重量部未満であると機械物性値が低下することがあり、200重量部を越えると成形加工性が不良となることがある。

【0026】本発明の組成物を得るには例えばポリオレフィン系樹脂とアクリルゴムとポリエステル系可塑剤をポリオレフィン系樹脂の融点以上に加熱し十分に熔融混練を行いながらパーオキサイド架橋を施すことにより行うことができ、このことにより得られる組成物の強度は著しく向上する。

【0027】また、本組成物に酸化防止剤などの安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、潤滑剤、難燃剤、顔料、加工助剤等を添加することもできる。

【0028】

【実施例】以下に本発明を実施例を用いて説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0029】実施例1

非共役ジエンを共重合成分とするアクリル酸エステル共重合体ゴム (日信アクリルゴム RV-2540 (日信化学工業 (株) 製)) を100重量部、HAFカーボン60重量部、ポリエステル系可塑剤 (アデカサイザーP

6

N-170 (旭電化工業 (株) 製、分子量: 約1100) 20重量部、酸化防止剤 (NAUGARD445 (UNIROYAL CHEMICAL社製)) 2重量部、ステアリン酸1重量部をロール混練機にて十分混練し、アクリルゴムコンパウンドを得た。次にアクリルゴムコンパウンド85gとポリプロピレン樹脂 (東ソーポリプロJ5100A (東ソー (株) 製)) を15gを、内容積100cc、温度180℃のブラベンダーミキサーに投入した。回転数140rpmで5分間混練した。これを取り出して水冷したロール成形機にて過酸化物 (C-13 (信越化学社製)) を1.5g、加硫助剤 (スミファインBM (住友化学社製)) 0.75gを十分混練した。こうして得られた材料を再び温度180℃のブラベンダーミキサーに投入し、回転数140rpmで熔融混練しながらパーオキサイド架橋せしめた。5分後ミキサーから取りだし再びロール成形機でシート状にした後、耐油性試験用に1mm厚みの板にプレス成形し、またJISK6301に従い圧縮永久歪用のサンプルにプレス成形し、目的の組成物を得た。

20 【0030】実施例2

実施例1においてアクリルゴムコンパウンドとポリプロピレン樹脂のブレンド量をそれぞれ80gと20gにした以外は全く同一の操作によって目的の組成物を得た。

【0031】実施例3

実施例1において可塑剤をアクリルゴム100重量部に対して30重量部とした以外は全く同一の操作によって目的の組成物を得た。

【0032】比較例1

実施例1において過酸化物を0.75重量部にし、未架橋アクリルゴムを存在させるようにした以外は全く同一の操作によって組成物を得た。

【0033】(耐油性の測定) 100℃に設定されたJIS1号油、JIS3号油、ASTM2号油中に1mm厚の試験片を浸し、70時間後の重量変化率を測定した。

【0034】(圧縮永久歪の測定) JISK6301に従い、70℃、22時間後の圧縮永久歪を測定した。

【0035】(架橋タイプの確認) 生成物が未架橋のアクリルゴムを含んでいない完全架橋型であるか、未架橋のアクリルゴムを含んでいる部分架橋型であるかを判断するため以下の方法によって分析を行った。

【0036】生成物を冷凍粉碎後、アセトンを溶媒として8時間ソックスレー抽出を行った。抽出残分をさらにキシレンを溶媒として12時間ソックスレー抽出を行い、抽出分を乾燥後、IRによって1750cm⁻¹付近のピークとして同定されるアクリル酸エステルに由来するエステル結合があるか否かを測定した。仮に、ピークが観測されるならばその組成物は未架橋のアクリルゴムが存在していることになり完全架橋ではないことがわかる。

【0037】

* * 【表1】

表1

	耐油試験（重量変化率（％））			圧縮永久歪 （％）	架橋タイプ
	J I S 1号油	A S T M 2号油	J I S 3号油		
実施例1	-2	2	6	28	完全架橋
実施例2	0	3	7	32	完全架橋
実施例3	-3	0	4	44	完全架橋
比較例1	-2	5	10	75	部分架橋

* 耐油性試験における重量変化率は次式によって求めた

$$\text{重量変化率（％）} = \frac{\text{浸漬後の重量} - \text{浸漬前の重量}}{\text{浸漬前の重量}} \times 100$$

【0038】

【発明の効果】以上述べたとおり本発明の組成物は耐油

性、耐圧縮永久歪特性に優れた熱可塑性エラストマーであることがわかる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

// C 0 8 F 291/00

識別記号

MRB

庁内整理番号

7142-4 J

F I

技術表示箇所